

KR04/1546

REC'D 06 JUL 2004

WIPO

PC



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0041813
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 26일
Date of Application JUN 26, 2003

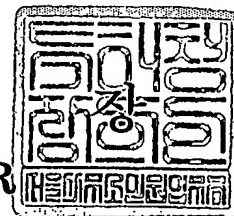
출원인 : 학교법인 포항공과대학교
Applicant(s) POSTECH FOUNDATION



2004 년 02 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.06.26
【발명의 명칭】 p -타입 반도체 박막과 n-타입 산화아연(ZnO)계 나노막대의 이종접합 구조체, 이의 제법 및 이를 이용한 소자
【발명의 영문명칭】 P-N HETEROJUNCTION STRUCTURE OF ZINC OXIDE NANOROD WITH SEMICONDUCTIVE SUBSTRATE, PREPARATION THEREOF, AND DEVICE USING SAME
【출원인】
【명칭】 학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】 2-1999-900096-8
【대리인】
【성명】 오규환
【대리인코드】 9-1998-000435-1
【포괄위임등록번호】 2000-016245-0
【대리인】
【성명】 장성구
【대리인코드】 9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】 2000-016240-3
【발명자】
【성명의 국문표기】 이규철
【성명의 영문표기】 Yi, Gyu Chul
【주민등록번호】 670807-1041317
【우편번호】 790-390
【주소】 경상북도 포항시 남구 지곡동 756번지 교수아파트 9동 2202호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 박원일
【성명의 영문표기】 PARK, Won Il
【주민등록번호】 731119-1953817

【우편번호】 790-784
【주소】 경상북도 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 신소재공학과
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 오규환 (인) 대리인
 장성구 (인)
【수수료】
【기본출원료】 15 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 7 항 333,000 원
【합계】 362,000 원
【감면사유】 학교
【감면후 수수료】 181,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 산화아연(ZnO)계 p-n 이종접합(heterojunction) 구조체, 이의 제법 및 이를 이용한 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따라 p-타입 반도체 박막 위에 n-타입 산화아연계 나노막대를 유기금속 화학증착법(Metal Organic Chemical Deposition, MOCVD)에 의해 수직 방향으로 성장시켜 제조된 p-n 이종접합 구조체는, 발광 다이오드와 같은 반도체 발광소자, 트랜지스터, 광검출 소자, 감지소자 등과 같은 나노 소자 및 이들의 어레이(array)를 구현하는데 유리하게 이용될 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

p-타입 반도체 박막과 n-타입 산화아연(ZnO)계 나노막대의 이종접합 구조체, 이의 제법 및 이를 이용한 소자{P-N HETEROJUNCTION STRUCTURE OF ZINC OXIDE NANOROD WITH SEMICONDUCTIVE SUBSTRATE, PREPARATION THEREOF, AND DEVICE USING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 P-타입 반도체 박막과 n-타입 산화아연계 나노막대의 이종접합 구조체의 제조 공정을 개략적으로 도시한 공정도이고,

도 2는 본 발명에 따른 산화아연계 p-n 이종접합 구조체를 이용한 발광 다이오드의 구조도이고,

도 3은 본 발명에 따른 산화아연계 p-n 이종접합 구조체의 주사 전자현미경 사진(Scanning Electron Microscopy, SEM)으로서,

(a)는 p-타입 GaN 박막 위에 수직 방향으로 성장된 n-타입 ZnO 나노막대의 주사전자현미경 사진이고,

(b)는 ZnO 나노막대의 팁 부분에 상부 금속전극을 제작한 후 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이며,

도 4는 본 발명에 따른 산화아연계 p-n 이종접합 구조체를 이용한 발광 다이오드의 발광 스펙트럼 및 실제 발광 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 p-타입 반도체 박막과 n-타입 산화아연(ZnO)계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체, 이의 제법 및 이를 이용한 소자에 관한 것으로, 구체적으로는 p-타입 반도체 박막 위에 n-타입 산화아연계 나노막대를, 촉매를 사용하지 않는 유기금속 화학증착법에 의해 수직 방향으로 성장시켜 제조되는, 신규한 p-n 이종접합 구조체에 관한 것이다.

<8> 현재까지 가장 유력한 발광물질인 질화갈륨(GaN)을 이용한 발광소자 기술에 있어서는, 현재 일본이 발광 다이오드(LED) 시장을 석권하고 있는 실정이다. 예를 들면, 1993년 일본의 니치아 화학회사는 단파장 발광 다이오드를 개발한 이후, 1 cd(candela)급 청색 LED 및 녹색 LED를 구현하였다. 이어서, 1997년에는 상온에서 약 10,000시간의 수명이 보장되는 청색 단파장(404 nm) LED를 구현함으로써, 질화물 반도체를 이용한 발광 다이오드와 관련된 기술을 확보하여 LED 시장의 약 70%를 점유하고 있고, 후지쯔(Fujitsu), 엔이씨(NEC), 크리(Cree), 제록스(Xerox) 등이 나머지 시장을 점유하며 발광 다이오드 관련 핵심기술을 보유하고 있다.

> 최근에는 질화갈륨(GaN)을 대체할 새로운 발광물질로서 산화물 반도체인 산화아연(ZnO)이 주목을 받고 있는데, 이는 ZnO가 직접 천이형 밴드구조를 갖고, 60 meV의 높은 여기자(exciton) 결합 에너지를 갖고 있어 실온에서도 이들 여기자들의 재결합을 이용하여 고효율 발광소자를 제조할 수 있을 것으로 생각되기 때문이다. 또한, 산화아연 나노막대 등과 같은 나노소재가 제조되기 시작하면서, 이를 이용하여 보다 낮은 역치 전류를 갖는 고효율 발광소자 및 나노 발광소자가 개발될 수 있을 것으로 기대되지만, 발광물질로서 산화아연을 사용하는 경

우에는 p-타입 도핑이 어렵기 때문에 산화아연계 p-n 이종접합 구조를 이용한 발광소자는 아직까지 구현되지 못하고 있는 실정이다.

- 10> 이에 따라, p-타입 ZnO 대신 이와 밴드갭 및 격자 구조가 유사한 SrCu_2O_2 , 또는 ZnO와 유사한 직접 천이형 밴드구조를 갖고 격자구조 및 격자상수까지 유사한 GaN 등과 같은 p-타입 반도체를 이용하여 p-n 접합 발광소자를 개발하려는 움직임이 있다(*Appl. Phys. Lett.*, 77, pp. 475-477 (2000); *Appl. Phys. Lett.*, 73, pp. 348 (1998)). 이에 본 발명자들은 p-타입 반도체 위에 유기금속 화학증착법에 의해 n-타입 ZnO 나노막대를 수직 성장시켜 p-타입 반도체와 n-타입 ZnO 나노막대의 p-n 이종접합 구조체를 제조할 수 있음을 알고 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 1> 따라서, 본 발명의 목적은 상온 및 고온에서 효율이 좋은, 새로운 형태의 반도체 발광소자 등에 이용될 수 있는, p-타입 반도체와 n-타입 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- > 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, p-타입 반도체 박막 위에 n-타입 산화아연(ZnO)계 나노막대를 유기금속 화학증착법에 의해 수직방향으로 성장시켜 제조된, 산화아연계 p-n 이종접합 구조체를 제공한다.

- <13> 또한, 본 발명에서는 상기 산화아연계 p-n 이종접합 구조체의 제조방법, 및 이를 이용하여 제조된 소자를 제공한다.
- <14> 이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- <15> 본 발명은 p-타입 반도체 박막 위에 금속 촉매를 사용하지 않는 유기금속 화학증착법에 의해 n-타입 산화아연계 나노막대를 수직방향으로 성장시킨 p-n 이종접합 구조체를 제공함을 특징으로 한다.
- 16> 구체적으로, 본 발명에 따른 산화아연계 p-n 이종접합 구조체는, p-타입 반도체 박막이 있는 반응기 내로 아연-함유 유기금속 및 산소-함유 기체 또는 산소-함유 유기물을 별개의 라인을 통해 각각 주입하고, 0.1 내지 10 torr의 압력 및 온도 400 내지 700℃의 반응 조건 하에서 상기 반응물의 전구체들을 화학반응시키는 유기금속 화학증착법에 의해, 산화아연계 나노막대가 p-타입 반도체 박막 위에 수직 방향으로 성장된 형태로 제조됨을 특징으로 한다.
- 17> 본 발명에 있어서, 상기 산화아연계 나노막대를 증착 성장시키기 위한 p-타입 반도체로는 밴드갭이 1.5 내지 4.5 eV 범위인 p-타입 반도체를 사용할 수 있는데, 예를 들면 GaN, AlN, GaP 및 GaAs 등과 같은 III-V족 화합물 반도체; ZnSe, CdSe, CdS 및 ZnS 등과 같은 II-VI족 화합물 반도체; SrCu₂O₂, SiC 및 Si 등과 같은 반도체 등이 있으며, 이들은 상업적으로 용이하게 구입할 수 있다.
- 3> 상기 p-타입 반도체 박막 위에 유기금속 화학증착법에 의한 산화아연이 접합되게 되는데, 본 발명에 따라 산화아연계 나노막대의 성장에 사용되는 아연-함유 유기금속으로는 디메틸아연[Zn(CH₃)₂], 디에틸아연[Zn(C₂H₅)₂], 아연아세테이트[Zn(OOCCH₃)₂·H₂O], 아연아세테이트 무

수물 $[Zn(OOCCH_3)_2]$, 아연 아세틸아세토네이트 $[Zn(C_5H_7O_2)_2]$ 등을 예로 들 수 있고, 산소-함유 기체로는 O_2 , O_3 , NO_2 , 수증기, CO_2 등을 예로 들 수 있으며, 산소-함유 유기물로는 C_4H_8O 를 예로 들 수 있다.

19> 본 발명에 따라 p-타입 반도체 박막 위에 성장되는 산화아연계 나노막대의 직경, 길이 및 밀도는 성장온도, 압력 및 반응물질의 흐름속도에 따라 다양하게 조절할 수 있고, 필요에 따라 산화아연 나노막대 위에 다양한 이중물질을 유기금속 화학증착법에 의해 코팅시킴으로써 다양한 나노 구조물들이 단일 나노막대 형태로 얻어지는, 다중벽(코어/셸) 구조의 산화아연계 나노막대일 수도 있다.

20> 예를 들면, 산화아연 나노막대 위에 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 카드뮴(Cd), 셀레늄(Se) 등을 코팅하여 산화아연(ZnO)에 마그네슘, 망간, 카드뮴, 셀레늄 등이 첨가된 형태의 산화아연 마그네슘($Zn_{1-x}Mg_xO$, $0 < x < 1$), 산화아연 망간($Zn_{1-x}Mn_xO$, $0 < x < 1$), 산화아연 카드뮴($Zn_{1-x}Cd_xO$, $0 < x < 1$) 또는 산화아연 셀레늄($Zn_{1-x}Se_xO$, $0 < x < 1$) 등과 같은 산화아연계 나노막대를 p-타입 반도체 기판 위에 성장시킨 p-n 이종접합 구조체를 제조할 수도 있다.

1> 본 발명에 따른 상기 다중벽 구조 산화아연계 나노막대의 형성에 사용되는 반응전구체로서, 마그네슘-함유 유기금속으로는 비스시클로펜타디에닐마그네슘[bis-cyclopentadienyl-Mg, $(C_5H_5)_2Mg$], 비스메틸시클로펜타디에닐마그네슘[bis-methylcyclopentadienyl-Mg, $(CH_3C_5H_4)_2Mg$], 비스에틸시클로펜타디에닐마그네슘[bis-ethylcyclopentadienyl-Mg, $(C_2H_5C_5H_4)_2Mg$], 비스펜타메틸시클로펜타디에닐마그네슘[bis-pentamethylcyclopentadienyl-Mg, $\{(CH_3)_5C_5\}_2Mg$], 마그네슘 아세테이트 $[Mg(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O]$, 마그네슘 아세테이트 무수물 $[Mg(OOCCH_3)_2]$, 마그네슘 아세틸아세토네이트 $[Mg(C_5H_7O_2)_2 \cdot H_2O]$ 등을 예로 들 수 있고, 망간-함유 유기금속으로는 비스시클로펜타디에닐 망간 등을 예로 들 수 있고, 카드뮴-함유 유기금속으로는 디에틸카드뮴 등

을 예로 들 수 있으며, 셀레늄-함유 유기금속으로는 디에틸셀레늄 등을 예로 들 수 있다. 또한, 갈륨-함유 유기금속으로는 트리메틸 갈륨(TMGa), 트리에틸 갈륨(TEGa) 등을 예로 들 수 있고, 알루미늄-함유 유기금속으로는 트리메틸 알루미늄(TMAI), 트리에틸 알루미늄(TEAI) 등을 예로 들 수 있다.

<22> 본 발명에 따라 제조된 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체는, n-타입 산화아연계 나노막대와 p-타입 반도체간의 접합부분인 나노사이즈의 p-n 접합부분에서 빛이 나오기 때문에 나노 발광 다이오드에 이용될 수 있고, ZnO가 높은 여기자(exciton) 결합 에너지를 가지므로 이를 이용하여 고온 및 상온에서도 효율이 좋은 발광소자를 제조할 수 있으며, 산화아연계 나노막대가 p-타입 반도체와 수직으로 배향되어 있어 발광소자의 어레이를 용이하게 구현할 수 있다.

<23> 상기 제조된 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체의 산화아연계 나노막대의 팁 부분에 금속전극을 부착시켜 전류를 주입함으로써 p-n 이종접합 구조로 이루어진 새로운 형태의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

<24> 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

<25> 실시예 1: 산화아연계 p-n 이종접합 구조체의 제조

<26> 도 1에 개략적으로 나타낸 바와 같은 공정을 실시하여 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체를 제조하였다. 구체적으로는, p-타입 GaN 박막이 위치된 반응기 내로 개별적인 라인을 통해 디에틸아연 및 O₂ 기체를 각각 1 내지 10 sccm 및 20 내지 100 sccm 범위의 흐름

속도로 반응기내로 주입하고, 압력은 0.1 내지 10 torr로, 온도는 400 내지 700℃로 유지하면서 반응기 내에서 상기 반응전구체들을 약 1시간 동안 화학반응시켜 p-타입 GaN 박막 위에 n-타입 산화아연 나노막대를 성장시킴으로써 산화아연계 p-n 이종접합 구조체를 제조하였다.

<27> 증착 반응을 완료한 후, 주사 전자 현미경으로 p-n 이종접합 구조체의 단면을 측정한 결과를 도 3(a)에 나타내었다. 도 3(a)로부터, p-타입 GaN 박막 위에 성장된 산화아연 나노막대의 길이는 대략 1 μm 정도이고, 직경은 대략 40 nm 정도임을 알 수 있다.

<28> 이어서, 형성된 산화아연 나노막대의 결정 배향성을 X-선 회절법(XRD)을 이용하여 측정한 결과, 산화아연 나노막대는 GaN (0001) 성장 방향과 동일한 방향으로 성장되고, p-타입 GaN 박막에 수직인 방향을 따라 잘 배향되어 있었다.

<29> 실시예 2: p-n 이종접합 구조체를 이용한 발광 다이오드의 제작

<30> 도 2에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 상기 제조된 산화아연계 p-n 이종접합 구조체를 이용하여 발광 다이오드를 제작하였다. 구체적으로는, 실시예 1에서 제조된 p-n 이종접합 구조체의 산화아연 나노막대 사이에 절연물질인 포토리지스트, 또는 폴리이미드 등을 채워준 후, 플라즈마를 사용한 식각으로 산화아연 나노막대의 팁 부분을 노출시켰다. 이어서, 노출된 산화아연 나노막대의 팁 부분에 열 혹은 전자빔 증발법을 이용하여 타이타늄(Ti)(10 nm)과 금(Au)(50 nm)을 순차적으로 증착시켜 상부 오믹 전극을 만든 후, 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 도 3(b)에 나타내었다. 또한, p-GaN 박막 위에는 열 혹은 전자빔 증발법을 이용하여 플래티늄(Pt)(10 nm)과 금(Au)(50 nm)을 순차적으로 증착시켜 하부 전극을 만들어 p-n 접합구조체를 이용한 발광 다이오드를 제작하였다. 금속전극 제조시 금속 증발을 위한 전자빔

의 가속전압과 발산 전류(emission current)는 각각 4 내지 20 kV 및 40 내지 400 mA로, 금속 증착시 반응기의 압력은 약 10^{-5} mmHg로, 기재의 온도는 상온으로 유지하였다.

- 31> 또한, 상기 제조된 n-타입 산화아연 나노막대와 p-타입 GaN의 이종접합 구조체를 이용한 발광 다이오드의 상온에서의 발광 스펙트럼, 및 발광하고 있는 발광소자의 실제 사진을 도 4에 나타내었다. 도 4로부터, 본 발명에 따라 제조된 발광 다이오드는 약 570 nm 및 470 nm의 파장에서 최대 방출세기를 보이는 발광 피크를 가짐을 알 수 있고, 발광은 눈으로 확인할 수 있을 정도로 강하며, 수십 차례 반복되는 실험과 장시간 작동에도 발광 강도가 약해지지 않고 안정적이었다.

【발명의 효과】

- 32> 본 발명에 따라 p-타입 반도체 박막 위에 n-타입 산화아연계 나노막대를 성장시켜 제조된 p-n 이종접합 구조체는, ZnO의 높은 여기자 결합 에너지를 이용하여 실온 및 고온에서 효율이 좋은, p-n 접합 구조를 이용한 새로운 형태의 발광소자 및 이의 어레이를 용이하게 구현할 수 있어 향후 나노소자의 센서 및 광통신 등에 다양하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

p-타입 반도체 박막 위에 n-타입 산화아연(ZnO)계 나노막대가 수직방향으로 성장된, p-타입 반도체와 n-타입 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

p-타입 반도체의 밴드갭이 1.5 eV 내지 4.5 eV 범위인 것을 특징으로 하는, p-n 이종접합 구조체.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

p-타입 반도체가 GaN, AlN, GaP 및 GaAs 중에서 선택된 III-V족 화합물 반도체, ZnSe, CdSe, CdS 및 ZnS 중에서 선택된 II-VI족 화합물 반도체, 또는 SrCu_2O_2 , SiC 및 Si 중에서 선택된 반도체임을 특징으로 하는, p-n 이종접합 구조체.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

산화아연계 나노막대가 산화아연(ZnO)에 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 카드뮴(Cd) 또는 셀레늄(Se)이 추가로 포함된 형태인 것을 특징으로 하는, p-n 이종접합 구조체.

【청구항 5】

p-타입 반도체 박막이 위치된 반응기 내로 아연-함유 유기금속 및 산소-함유 기체 또는 산소-함유 유기물을 별개의 라인을 통해 각각 반응기에 주입하고, 0.1 내지 10 torr의 압력 및 온도

400 내지 700℃의 반응 조건 하에서 상기 반응물들을 화학반응시킴으로써 산화아연계 나노막대를 p-타입 반도체 박막 위에 성장시키는 것을 포함하는, p-타입 반도체와 n-타입 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체의 제조방법.

【청구항 6】

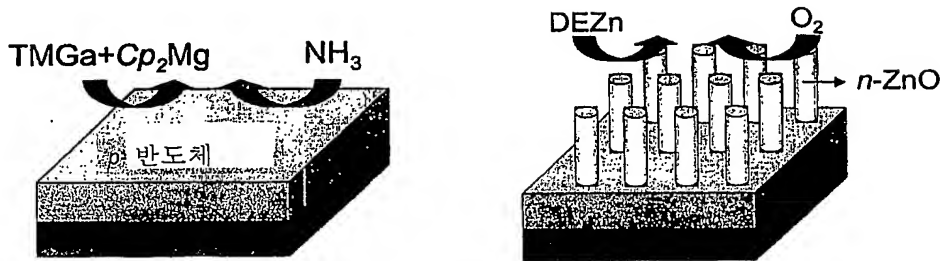
제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 따른 p-타입 반도체와 n-타입 산화아연계 나노막대의 p-n 이종접합 구조체를 이용하여 제조된 나노 소자 또는 이의 어레이.

【청구항 7】

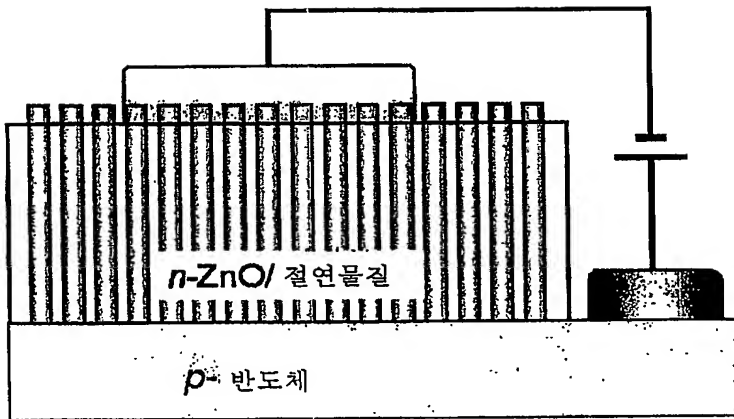
제 6 항에 따른 나노 소자 어레이를 이용한 나노시스템 또는 집적회로.

【도면】

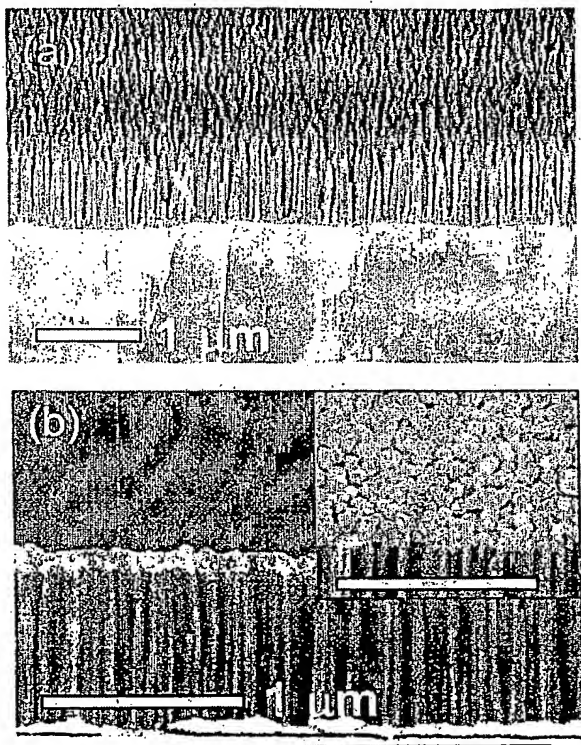
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

